

**Sborník vědeckých prací Vysoké školy báňské – Technické univerzity Ostrava
Řada hornicko-geologická**

Volume LI (2005), No.2, p. 27-42, ISSN 0474-8476

Martin STACH^{*}, Zdeněk KLIKA^{}, Lucie BARTOŇOVÁ^{***}**

DISTRIBUCE A ZACHYTÁVÁNÍ RTUTI PŘI SPALOVÁNÍ PEVNÝCH PALIV

DISTRIBUTION AND REMOVING OF MERCURY DURING THE SOLID FUEL COMBUSTION

Abstrakt

V tomto článku je podán přehled literatury zabývající se problematikou distribuce rtuti a jejím účinným zachycováním z kouřových plynů vzniklých při spalování a ko-spalování uhlí s odpadními materiály. Rtuť je nejtěžavější ze všech prvků přítomných v pevných palivech a při spalování se zcela nezachycuje v odlučovacích zařízeních, což má za následek kontaminaci atmosféry a následně i biosféry. Zpříšňující se normy ochrany ovzduší vedly v posledních letech k vývoji nových a účinnějších technik odstraňování rtuti ze spalín, které v kombinaci s odlučovacími zařízeními dosahují v provozních jednotkách účinnosti odstraňování rtuti až 90 %. Nejperspektivnější z těchto metod se jeví metody vnášení sorbentu do spalín. Tento článek je zejména zaměřen na výsledky, které byly dosaženy při používání sorbentů při laboratorních, poloprovazních a provozních testech.

Abstract

This work represents an overview of current knowledge in the field of distribution of mercury and its efficient removal from flue gas at coal combustion and co-combustion of coal and wastes. Mercury is the most volatile element present in solid fuels and during the coal combustion it is captured in particulate control device only partially, which results in a contamination of atmosphere and consequently also of biosphere. Strict regulations of air protection have brought about the development of new and efficient techniques of mercury removal from flue gas, which in combination with the particulate control device can reach even 90% removal efficiency. Injection of adsorbents in the flue gas stream is thought to be the most perspective method. This is the reason why this work deals above all with the efficiency results obtained using adsorbents at laboratory, pilot-scale and full-scale combustion tests.

Key words: combustion, effectivity, injection, mercury, removal, sorbents.

Úvod

Spalování uhlí je významným zdrojem emisí stopových prvků do atmosféry. Rostoucí zájem o životní prostředí a přísnější limitní normy přispívají v posledních letech k postupnému snižování emisí těžkých kovů ze spalování pevných paliv. Rtuť v životním prostředí představuje vážné zdravotní ohrožení, a proto se jejímu výskytu v životním prostředí věnuje velká pozornost. Rtuť je velmi silný neurotoxin, který se akumuluje v potravinových řetězcích (King et al., 2003). Do lidského organismu se dostává zejména inhalací par rtuti, které mají poměrně dlouhý poločas pobytu v atmosféře, kde se vyskytuje v elementární (Hg^0), oxidované (Hg^{2+}) formě a nebo je vázaná na velmi jemnozrnné částice v aerosolech (Granite, 2003). Její přítomnost v lidském organismu má za následek poškození nervové soustavy, ledvin, dýchacích cest, zhoršení krevetvorby a další nemoci (Svoboda et al., 1998). Celosvětové emise rtuti z antropogenních zdrojů jsou v současnosti odhadovány na 3000 tun/rok. Přibližně 30 % těchto emisí vzniká spalováním uhlí. Vzhledem k relativně rozsáhlým rezervám uhlí, v porovnání s ropou a zemním plynem, je zřejmé, že si uhlí i v budoucnu udrží důležitou pozici jakožto celosvětový zdroj energie. Je proto důležité účinněji kontrolovat emise Hg ze spalování uhlí a komunálního odpadu (Vidic and McLaughlin, 1996; Zeng et al., 2004).

^{*} Ing., Katedra analytické chemie a zkoušení materiálu, VŠB-TU Ostrava,
e-mail : martin.stach.fmmi@vsb.cz

^{**} Prof. Ing., CSc., Katedra analytické chemie a zkoušení materiálu, VŠB-TU Ostrava,
e-mail : zdenek.klika@vsb.cz

^{***} Mgr., Ph.D., Katedra analytické chemie a zkoušení materiálu, VŠB-TU Ostrava,
e-mail : lucie.bartonova@vsb.cz

Rtuť je nejtěkavější ze všech stopových prvků, její toxicita a relativně vysoká koncentrace může výrazně poškozovat životní prostředí, zejména pak v okolí zdroje emisí rtuti. Při spalování uhlí, rizikových a komunálních pevných odpadů se rtuť snadno odpařuje a přechází ve formě par do spalných plynů. Ve větších kotlích vybavených odlučovači, se obvykle větší podíl kondenzuje na částicích úletového popílku a zachycuje v odlučovačích; menší část se pak dostává do atmosféry kde Hg nebo její těkavé sloučeniny se dostávají do aerosolu (Ghorishi and Gullett, 1998; Xu et al., 2003).

V únoru 2002 Environmental protection Agency (USA) v rámci Iniciativy pro čisté nebe (The Clear Skies Initiative) navrhla, že bude zavedena přísná kontrola emisí rtuti z uhelných elektráren na základě regulace obsahu rtuti v emisích z uhelných elektráren vyhlášené v prosinci 2000. Schválené limity emisí rtuti (v závislosti na různých oblastech USA) dosahují hodnot maximálně 0,028 až 0,045 mg Hg/kg spáleného černého uhlí a 0,018 až 0,030 mg Hg/kg spáleného hnědého uhlí. Z našich nepřímých měření (Klika et al., 2001) např. na fluidním kotli v elektrárně Tisová vyplynulo, že do emisí přechází 75 % Hg původně přítomné v uhlí, což v daném případě představovalo 0,441 mg Hg/kg hnědého uhlí. V současnosti platné vyhlášky MŽP ČR č. 117/1997 a vyhláška 97/2000 Sb. uvádějí pro spalování uhlí emisní limit 2 mg Hg/m³, tj. cca 4,0 mg Hg/kg spáleného uhlí. České limitní hodnoty pro rtuť (a další těžké kovy) jsou velmi podobné současným britským nebo německým povoleným limitním hodnotám (Hejna, 1999). Na základě výše uvedeného lze předpokládat, že tyto evropské (české) emisní hodnoty budou v následujících letech podstatně zpřísněny.

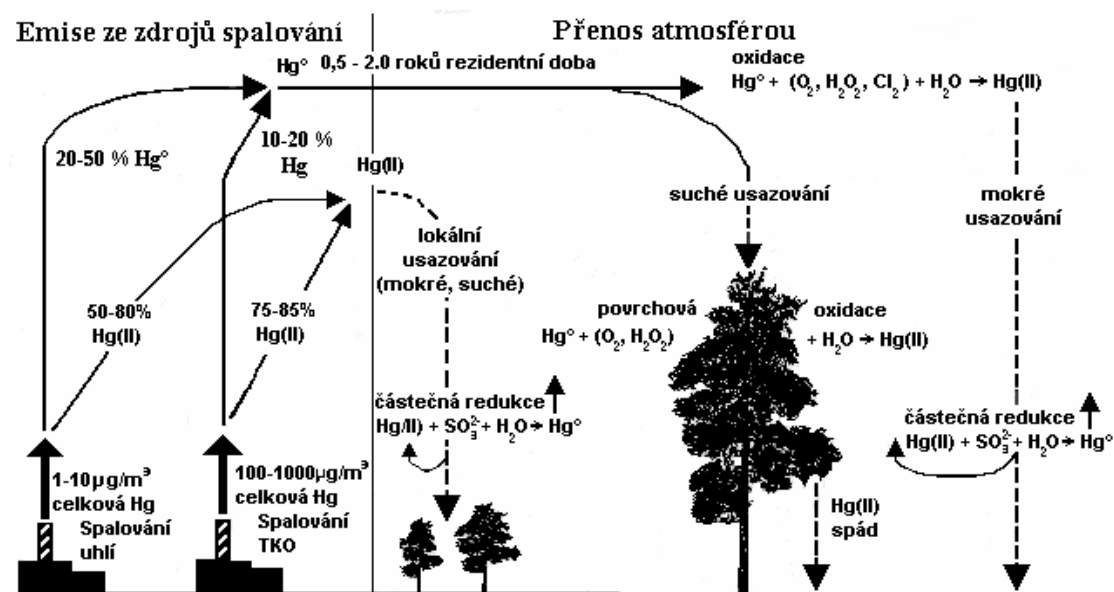
Cílem tohoto článku je shrnout současné znalosti o rtuti jako prvku nebezpečném pro životní prostředí z pohledu spalování uhlí a komunálního odpadu. V článku jsou zejména prezentovány výsledky pokusů zaměřených na odstraňování rtuti ze spalín z laboratorních i provozních spalovacích zařízení.

Zdroje emisí a geochemický cyklus rtuti

Emise rtuti pocházejí z několika základních zdrojů: (1) ze spalování uhlí, (2) ze spalování komunálního, rizikového odpadu a splaškových kalů, (3) z používání benzinů s přísadou tetraethylolova, (4) z průmyslových závodů na výrobu rentgenových lamp, baterií, katalyzátorů a elektrických součástek, (5) z výroby cementu a vápna nebo (6) výroby železa, oceli a litiny. Podle Svobody et al. (1998), připadá většina ročních emisí rtuti v České republice na spalování uhlí a odpadů (5-10 tun), dále pak na elektrolytickou výrobu chlóru (0,7-1,0 tun), metalurgii železa a výrobu koksu (stovky kg – 1 tuna), výrobu cementu (stovky kg) a skládky odpadů, haldy apod. Množství rtuti ze spalování uhlí, která je emitovaná do atmosféry se pohybuje v rozsahu 0,1-0,3 kg za den pro 200 MW uhelnou elektrárnu, v závislosti na spalovaném uhlí, druhu a výkonnosti odlučovacích zařízení (Vidic and McLaughlin, 1996).

Výsledky monitorování ukázaly, že rtuť je v uhlí přítomná ve velmi nízkých koncentracích, nejčastěji od 0,02 do 0,25 ppm, v některých vzorcích hnědého uhlí s vysokým obsahem síry se však může pohybovat až do 0,72 ppm (Change and Offen, 1995). Rtuť je v uhlí vázána ve třech základních formách, buď jako organická rtuť, pyritická (sulfidická) rtuť nebo jako rtuť vázána na jílové minerály. Velká afinita rtuti k organické a sulfidické fázi v uhlí, vysoká teplota spalování stejně jako nízký bod varu rtuti, jsou hlavními důvody, že rtuť přechází během spalování do emisí (Klika et al., 1997; Klika and Kolomazník, 2000). Na rozdíl od uhlí, je rtuť v komunálním odpadu zastoupena v hodnotách o několik řádů vyšších, ve splaškových kalech se pak obsah rtuti pohybuje od 0,2 do 1,8 ppm (Otani et al., 1986). Po oddělení složek odpadů, které jsou hlavním zdrojem rtuti (baterie, fluorescenční žárovky, barvy apod.), koncentrace tohoto prvku se může snížit až na hodnotu menší než 1 ppb.

Geochemický cyklus rtuti transportované do atmosféry ze spalování uhlí a tuhých komunálních odpadů (TKO) je znázorněn na obr. 1. Rtuť ve formě Hg²⁺ je snadno rozpustná ve vodě a proto je odstraňována z atmosféry pomocí dešťových srážek, nebo suchého usazování, v blízkosti spalovacího zařízení. To má za následek, že Hg²⁺ představuje pouze 3 až 5 % z celkové rtuti v atmosféře. Rtuť ve formě Hg⁰ má průměrnou rezidentní dobu v atmosféře od 0,5 do 2 roků a proto může být transportována na dlouhé vzdálenosti od spalovací jednotky (Carpi, 1997). Při přenosu Hg atmosférou se rovněž uplatňuje oxidace Hg⁰ pomocí O₃, H₂O₂ nebo Cl₂ v přítomnosti vody za vzniku Hg²⁺ sloučenin. Tyto reakce mohou zkracovat rezidentní dobu Hg⁰ v atmosféře (Carpi, 1997; Munthe, 1992; Munthe and McElroy, 1992). Důležitou reakcí je rovněž redukce Hg²⁺ pomocí SO₂ ve vodním prostředí při které dochází ke vzniku Hg⁰. Odstraňování rtuti z atmosféry probíhá cestou dešťových srážek po oxidaci na Hg²⁺ nebo spadu Hg⁰. Elementární rtuť zachycená na stromech nebo rostlinách se může v přítomnosti vody oxidovat vzduchem na vodou rozpustné Hg²⁺ formy (Iverfeldt, 1991).



Obr. 1: Geochemický cyklus rtuti atmosférou (Carpi, 1997)

Fig. 1: Geochemical cycle of mercury in the atmosphere (Carpi, 1997)

Distribuce rtuti při spalování pevných paliv

Během spalování uhlí dochází při teplotách $700-800^\circ\text{C}$ k tepelnému rozkladu sloučenin rtuti za vzniku plynné elementární rtuti Hg^0 , která odchází ze spalovací komory v proudu spalin. Předpokládané množství rtuti, které se zachytí v ložovém popelu (LP) je menší než 2 % z celkového množství rtuti přítomného v spalovaném uhlí. Při spalování komunálního odpadu zůstává v LP přibližně 4 % z celkového množství rtuti (Galbreath and Zygarlicke, 1996). Po ochlazení spalin ve výměnících na výrobu páry (na $200-250^\circ\text{C}$) se velká část rtuti oxiduje přítomnými halogenovými složkami na HgCl_2 , případně i Hg_2Cl_2 . Rtuť z velké části zkondenzuje, nebo je zachycena na povrchu úletového popela (UP), zbývající podíl je pak emitován do atmosféry. Rtuť se ve spalinách vyskytuje ve formě Hg^0 nebo jako oxidovaná forma Hg^{2+} (HgCl_2 , Hg_2Cl_2 nebo HgO). Rozsah koncentrací rtuti (Hg^0 a Hg^{2+}) ve spalinách ze spalování uhlí se pohybuje od 5 do $20 \mu\text{g}/\text{Nm}^3$, v případě spalin z komunálního odpadu od 200 do $1000 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (Carey et al., 2000). Černé a hnědé uhlí obsahují srovnatelné koncentrace rtuti, pro černé uhlí je však charakteristický nižší obsah chloru a vyšší obsah vápníku v porovnání s hnědým uhlím. Spaliny ze spalování černého uhlí proto obsahují větší množství Hg^0 oproti spalinám z hnědého uhlí, kde je Hg^{2+} dominantní složkou rtuti (Lissianski et al., 2003). Obecně lze říci, že rtuť je ve spalinách z uhlí zastoupena z 20-50 % jako Hg^0 , z 50-80 % jako HgCl_2 a z 1-5 % ve formě organortuťnatých sloučenin, zatímco ve spalinách z komunálního odpadu z 10-20 % jako Hg^0 , 75-85 % jako HgCl_2 a z 1-5 % ve formě organortuťnatých sloučenin (Carpi, 1997). Forma výskytu rtuti ve spalinách ovlivňuje podíl zachycené rtuti ve spalovacím zařízení. Oxidovaná forma Hg^{2+} může být odstraněna současně se zachytáváním SO_3 (při mokrému nebo suchém odsiřování spalin). Naproti tomu elementární rtuť Hg^0 se odstraňuje velice obtížně (Lee et al., 2003). V současné době jsou prakticky všechny uhelné elektrárny a spalovny komunálního odpadu vybaveny mokrou či suchou metodou odsiřování spalin.

Princip mokré metody odsiřování spalin (MMOS) spočívá v neutralizaci kyselých složek spalin (oxidů síry, halogenidových sloučenin) zásaditými složkami sorbentu, což se provádí recirkulací vodní suspenze rozemletého vápence v adsorbéru. V praxi se rovněž používá i kombinace MMOS s EO nebo TF. Účinnost zachycování rtuti touto metodou je uvedena v tabulce 1. Široké rozmezí hodnot zachycené Hg je ovlivněno formou výskytu přítomných sloučenin rtuti, koncentrací kyselých plynů (Cl_2 , SO_2) nebo konstrukcí adsorbéru. Nevýhodou MMOS je skutečnost, že ze spalin je odstraňována pouze HgCl_2 a Hg^0 prochází přes adsorbér. Proto je výhodná její kombinace s TF, kde na filtračním koláči dochází k částečnému zachycení Hg^0 . Taková soustava může zachycovat až 90 % celkové rtuti a emisní koncentrace rtuti se tím dají snížit na hodnoty pod $0,01 \text{ mg}/\text{Nm}^3$ (Pavlish et al., 2003; Svoboda et al., 1998).

Suchá metoda odsiřování spalin (SMOS) používá rozptýlení alkalického vápenného mléka na oblak jemné mlhy. Výhodou této metody oproti MMOS je zamezení vlivu koroze a odstranění problému s kontaminovanou odpadní vodou, neboť jemný aerosol je zcela vysušen. Účinnost zachycování Hg se v případě

kombinace SMOS a TF pohybuje v rozmezí od 6 do 96 % v závislosti na teplotě spalin, koncentraci rtuti a chlóru ve spalinách a následných čistících technologiích (Gleiser and Felsvang, 1994; Meij, 1994; Moller and Christiansen, 1984).

Elektrostatické odlučovače (EO) jsou nejrozšířenější zařízení na odlučování částic ve spalovacích zařízeních. Na druhou stranu jsou EO nejméně účinné pro zachycování Hg ze spalin. Účinnost zachycování Hg je menší než 50 % z jejího obsahu ve spalinách, což je nejméně ze všech stopových prvků zachycovaných v EO (Pavlish et al., 2003; Svoboda et al., 1998).

Tkaninové filtry (TF) dosahují vyšší účinnosti při zachycování rtuti ze spalin než EO. Podle Pavlish et al. (2003) se pohybuje jejich účinnost zachycování Hg kolem 60 %.

Tab. 1: Účinnost zachycování Hg pro jednotlivé technologie a jejich kombinace

Table 1: Removal efficiency of Hg for the particular technologies and their combinations

| <i>Klasické technologie</i> Classical technologies | <i>zachycení Hg</i> mercury capture | <i>Citace</i> citation. |
|---|--|-------------------------------|
| MMOS | 10 - 85 % | Change and Offen, 1995 |
| | 30 - 60 % | Palivsh et al., 2003 |
| | 8 - 72 % | Meij, 1991 |
| MMOS + EO | průměr 65 % | Pavlish et al., 2003 |
| MMOS + TF | 80 - 90 % | Pavlish et al., 2003 |
| SMOS | 54 a 78 % | Moller and Christiansen, 1984 |
| SMOS + TF | > 85 % | Moller and Christiansen, 1984 |
| EO | < 50 % | Svoboda et al., 1998 |
| TF | kolem 60 % | Pavlish et al., 2003 |

Analytické stanovení různých forem rtuti

Vzorky ke stanovení rtuti ve spalinách se odebírají do impingerů naplněné roztokem SnCl_2 , který redukuje sloučeniny oxidované rtuti na elementární rtuť Hg^0 . Následně spaliny prochází přes roztok Na_2CO_3 a NaOH , v kterých se odstraní SO_2 , SO_3 a HCl a rtuť se zachycuje na křemelině potažené zlatem, při teplotě menší než cca 80°C . Rtuť se pak následně tepelně desorbuje při teplotě vyšší než 500°C kyslíkem nebo argonem a její stanovení se pak provádí na principu atomové absorpční spektrometrie (Carey et al., 2000; Sjostrom et al., 2002; Serre and Silcox, 2000). Při analýze jednotlivých forem rtuti ve spalinách je nutné od sebe oddělit elementární a oxidovanou formu průchodem spalin přes adsorpční roztoky. Jako roztoky používané k zachycení elementární rtuti se používají např. 10 %-ní H_2O_2 v 5 %-ní HNO_3 a nebo 4 %-ní KMnO_4 v 10 %-ní H_2SO_4 . Oxidovaná forma rtuti se pak zachycuje např. v 7 %-ní KCl (Zeng et al., 2004). Uplatnění rovněž nachází roztok hydroxymethylaminomethan ve směsi s SnCl_2 v kterém se zachycuje veškerá oxidovaná forma rtuti, zatímco Hg^0 forma prochází beze změny a může být následně analyzována (Sjostrom et al., 2002; Vidic and McLaughlin, 1996).

Pro stanovení celkového obsahu rtuti zachyceného např. na povrchu pevného sorbentu nachází uplatnění atomová fluorescenční spektrometrie studených par nebo energiově-disperzní rentgenová fluorescenční spektrometrie. Pro toto stanovení je nutno zredukovat rtuť na její elementární formu Hg^0 (Galbreath and Zygralicke, 1996; Granite et al., 2000).

Pro stanovení rtuti in situ se používají on-line Hg detektory jako jsou PS Analytical Sir Galahad, Tekran 2537A nebo Ametek Model 400 (Krishnan et al., 1997; Pavlish et al., 2004)

Zachycování rtuti na sorbentech

Metody pro zachycování rtuti používané v současnosti, byly původně vyvinuty pro spalovny komunálního odpadu (SKO) (Ghorishi and Sedman, 1998). Tyto metody, které zahrnují vnášení aktivního uhlí následované např. tkaninovými filtry, vykazují vysoké hodnoty odstraňování rtuti ze spalin z SKO. Ne vždy jsou však tyto technologie stejně účinné i při zachycování rtuti ze spalin ze spalování uhlí. Různá účinnost zachycování rtuti ze spalin ze spalování komunálního odpadu a spalování uhlí je dána různou koncentrací rtuti v palivech (odpadu), spalovacích podmínkách a složení spalin. Koncentrace rtuti v komunálních odpadech se pohybuje v hodnotách o jeden až tři řády vyšších než v uhlí. To je významný rozdíl vzhledem ke skutečnosti, že účinnost zachycování rtuti rychle klesá s klesající koncentrací rtuti ve spalinách. Dalším důležitým parametrem, který ovlivňuje účinnost zachycování rtuti, je forma zastoupení rtuti ve spalinách. Ta výrazně závisí na dalších

složkách spalín, jako jsou chloridy, SO_2 a O_2 . Spaliny z uhlí obsahují nižší koncentrace chlóru a vyšší koncentrace rtuti než spaliny z komunálního odpadu, proto je rtuť ve spalínách z komunálního odpadu primárně přítomná jako HgCl_2 , zatímco ve spalínách z uhlí je přítomna elementární forma Hg^0 a oxidovaná forma HgCl_2 (Change and Offen, 1995; Ghorishi and Gullett, 1998).

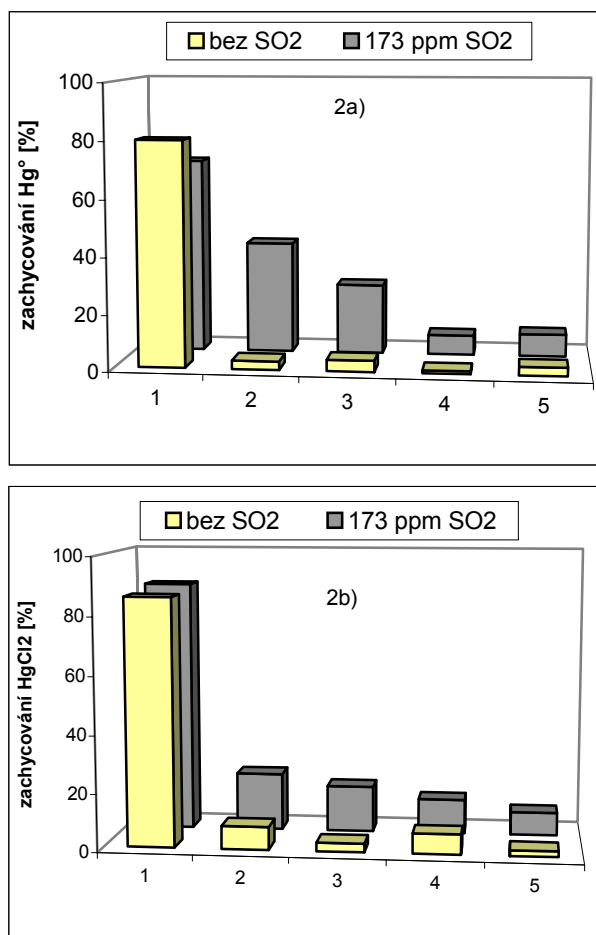
Metoda vnášení sorbentů do spalín byla předmětem mnoha laboratorních a provozních studií ve kterých byly zkoušeny sorbenty na bázi aktivního uhlí, úletového popílku, kovových oxidů, kovových sulfidů, biomasy, zeolitů nebo amoniaku. V současné době se již tato metoda jeví jako perspektivní, neboť přináší řadu výhod jako např. jsou: vyšší účinnost zachycování rtuti ze spalín, vznik nerizikových a nekorozních pevných produktů spalování, relativně nízké kapitálové náklady a absence problémů s odpadní vodou (Dunham et al., 1998; Flora et al., 2003; Pavlish et al., 2004). V provozním měřítku se sorbent bude vnášet do proudu spalín před odlučovacím zařízením, tj. např. před EO nebo TF. Při použití této techniky (kombinace sorbentů s odlučovači) se dosahuje velmi vysokých hodnot zachycování rtuti ($> 90\%$), zejména pak Hg^0 (až 99%) (Ghorishi and Gullett, 1998). Důvodem vyšší účinnosti zachycování rtuti pomocí kombinace vstřikování sorbentu TF oproti vstřikování před EO, je možnost lepší interakce mezi plynem a sorbentem (Bustard et al., 2004). Bylo rovněž ověřeno, že při použití aktivního uhlí může docházet k zachycování dalších nebezpečných látek ze spalín, jako jsou např. dioxiny a furany (Scala, 2001a,b).

Odstraňování rtuti ze spalín adsorpcí na sorbentech je založeno na principu fyzikální či chemické adsorpce. U většiny sorbentů se uplatňuje kombinovaný mechanismus fyzikální a chemické adsorpce. Ta je závislá na teplotě, koncentraci a formě výskytu rtuti, typu sorbentu, specifickém povrchu a velikosti vnitřních pórů sorbentu a dalších parametrech (Alptekin et al., 2003; Granite et al., 2000). Fyzikální sorpce je nízkoteplotní proces, při kterém se uplatňuje zejména velikost vnitřního povrchu, jeho náboj a objem adsorpčních pórů. Rtuť je vázána na povrchu sorbentu pomocí velmi slabých van der Waalových sil. Čím větší je specifický povrch sorbentu, tím větší je i množství adsorbované rtuti. Fyzikální sorpce je proces převládající zejména u chemicky neupravených aktivních uhlí (Alptekin et al., 2003; Zeng et al., 2004). Prostřednictvím chemické sorpce (chemisorpce) dochází k zachycení rtuti na povrchu sorbentu pomocí chemické vazby. K chemické sorpci dochází v širším rozsahu teplot, protože aktivační energie je větší než v případě fyzikální sorpce. Zejména při teplotách nad $150\text{ }^\circ\text{C}$ je chemická sorpce dominantním procesem. Na sorbentech jako jsou např. chemicky upravené aktivní uhlí (nasycené S, I nebo Cl) a sorbentech obohacených vápníkem (na kterých je plynná rtuť adsorbována na aktivních povrchových centrech za vzniku chemických vazeb Hg-S , Hg-I aj.) se zachycuje velmi dobře zejména elementární rtuť Hg^0 (Granite et al., 2000; Zeng et al., 2004).

Rtuť je možno ze spalín odstraňovat i její amalgamací. Při laboratorních studiích byly použity sorbenty na bázi vzácných kovů, nebo sorbenty na bázi kovových oxidů. Je to nízkoteplotní proces, při kterém k zachytávání Hg dochází při teplotách pod $150\text{ }^\circ\text{C}$ (Granite et al., 2000).

Sorbenty na bázi vápníku

Sorbenty na bázi vápníku jsou široce používanými sorbenty, které se uplatňují zejména při zachycování rtuti ve spalovnách komunálního odpadu. Sorbenty jsou účinné při zachycování HgCl_2 ze spalín při minimálních koncentracích SO_2 a při nižších teplotách, protože fyzikální sorpce je zde hlavním mechanismem zachycení HgCl_2 (Granite et al., 2000; Ghorishi and Gullett, 1998; Lancia et al., 1993). Naopak účinnost zachycení Hg^0 je pro většinu sorbentů na bázi vápníku velmi malá ($0-10\text{ rel. } \%$). S rostoucím obsahem kyselých složek v kouřových plynech a teplotou, však dochází ke zvýšení zachycování Hg^0 (až na $40\text{ rel. } \%$) (Ghorishi and Gullett, 1998). Tito autoři na zkušební jednotce sledovali vliv poměru sorbentu Ca(OH)_2 na účinnost zachycení HgCl_2 ze spalín při $93\text{ }^\circ\text{C}$. Zjistili, že pro hmotnostní poměr $\text{Ca/Hg} = 300000:1$ byla účinnost zachycení rtuti v rozmezí 10 až $20\text{ } \%$, pro hmotnostní poměr $\text{Ca/Hg} = 100000:1,85\text{ rel. } \%$ a pro poměr rozmezí $\text{Ca/Hg} 5000:1,55\text{ rel. } \%$. Mezi nejpoužívanější sorbenty na bázi vápníku patří CaCO_3 , Ca(OH)_2 , Advacatova směs (úletový popílek + Ca(OH)_2) nebo modifikovaná Advacatova směs (úletový popílek + Ca(OH)_2 + povrchově aktivní látka). Podle orientační studie Ghorishe and Gulletta (1998) při spalování komunálního odpadu, vykázaly Ca(OH)_2 a modifikovaná Advacatova směs prakticky identické adsorpční kapacity pro zachycování HgCl_2 (např. $0,3\text{ mg HgCl}_2/\text{g}$ sorbentu při vstupní koncentraci 11 ppb HgCl_2 nebo $4\text{ mg HgCl}_2/\text{g}$ sorbentu při vstupní koncentraci 73 ppb HgCl_2 ve spalínách). K přibližně stejným výsledkům dospěli Ghorish and Sedman (1998). Adsorpční kapacita těchto sorbetů je přibližně stejná jako kapacita úletového popílku CRFA (Clinch River Fly Ash), ale o více jak jeden řád nižší než adsorpční kapacita komerčního aktivního uhlí FGD. V přítomnosti 173 ppm SO_2 byly adsorpční kapacity Advacatovy a modifikované Advacatovy směsi pro zachycování Hg^0 jen $2-3$ krát menší než adsorpční kapacita aktivního uhlí FGD (obr. 2a, 2b).



Obr. 2: Zachycování Hg^0 (obr. 2a) a $HgCl_2$ (obr. 2b) sorbenty při 100 °C (Ghorishi and Sedman, 1998). 1 – aktivní uhlí FGD, 2 – modifikovaná Advacatova směs, 3 – Advacatova směs, 4 – $Ca(OH)_2$, 5 – úletový popílek CRFA

Fig. 2: Capture of elemental mercury Hg^0 without and with 173 ppm SO_2 (Fig. 2a) and $HgCl_2$ (Fig. 2b) by adsorbents at 100 °C (Ghorishi and Sedman, 1998).

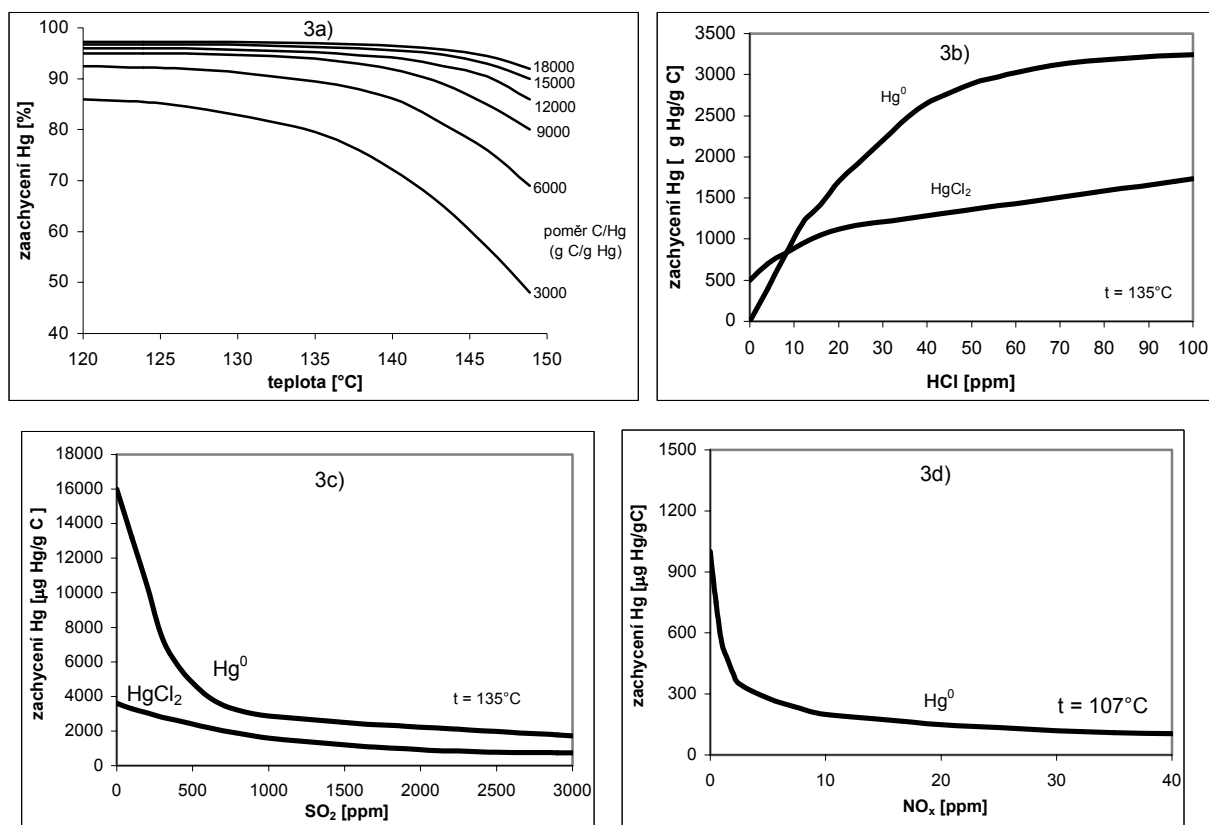
Notes: 1 – activated carbon FGD, 2 – modified Advacat's mixture, 3 – Advacat's mixture, 4 – $Ca(OH)_2$, 5 – CRFA

Sorbenty na bázi aktivního uhlí

Aktivní uhlí jsou v současnosti nejúčinnější sorbenty pro zachycování Hg^0 a $HgCl_2$ ze spalin vzniklých spalováním uhlí a komunálního odpadu. Obecně platí, že aktivní uhlí připravená z hnědého uhlí mají větší specifický povrch a vyšší obsah chlóru než aktivní uhlí z černého uhlí. Proto aktivní uhlí připravená z hnědého uhlí jsou lepšími sorbenty při zachycování Hg^0 a $HgCl_2$ než aktivní uhlí připravená z černého uhlí (Ghorishi and Gullett, 1998; Lissianski et al., 2003; Liu et al., 1999). Další zvýšení účinnosti těchto sorbentů se provádí dvěma základními postupy. Prvním je tepelná aktivace aktivního uhlí pomocí páry, druhým postupem je nasycení aktivního uhlí pomocí S, Cl nebo I. Tento druhý postup je možno spojit s tepelnou aktivací sorbentu, což přispívá ke zvýšení chemické sorpce rtuti (Meij, 1991). V současné době je k dispozici široká nabídka laboratorně a komerčně vyráběných aktivních uhlí. Mezi komerčně vyráběná aktivní uhlí patří např. WPL, BPL (Calgon), Kuraway-GW, DY (Dongyang), FGD (Norit), PC-100 (Norit) aj., aktivní uhlí CB-II (Sutcliffe) nebo HGR (Calgon) jsou pak ještě nasycená sírou.

Testy účinnosti aktivního uhlí v závislosti na teplotě, testovacím čase, specifickém povrchu sorbentu, velikosti jeho částic, množství vnášeného sorbentu, typu odlučovacího zařízení a dalších ovlivňujících faktorech byly v posledním desetiletí předmětem mnoha laboratorních i provozních studií. Protože převládající sorpcí na povrchu aktivního uhlí je fyzikální adsorpce, účinnost sorpce Hg^0 a Hg^{2+} klesá s rostoucí teplotou spalin (Carey et al., 2000; Krishnan et al., 1997; Scala, 2001; Sjostrom et al., 2002). Další důležitou proměnnou, která ovlivňuje výslednou účinnost zachycování rtuti, je množství vnášeného aktivního uhlí v poměru k množství rtuti

ve spalínách (hmotnostní poměr C/Hg). Ze studií je patrné, že čím vyšší je poměr C/Hg, tím vyšší je i účinnost zadržování Hg ze spalín. Na obr. 3a je zobrazen modelový graf podle Flory et al. (2003), znázorňující vliv teploty a poměru C/Hg na účinnost zachycování Hg ve zkušební jednotce, ve které je vnášeno aktivní uhlí před TF. Přestože nejvyšší hodnoty jsou dosahovány při vysokém poměru C/Hg, v provozu se obvykle používají poměry od 5000:1 do 10000:1, protože při vyšším poměru C/Hg výrazně rostou náklady na sorbent (Pavlish et al., 2003). Protože koncentrace rtuti ve spalínách z komunálního odpadu je o jeden až dva řády vyšší (200 až 1000 $\mu\text{g}/\text{m}^3$) než koncentrace rtuti ve spalínách z uhlí (5 až 20 $\mu\text{g}/\text{m}^3$), stačí v případě spalování komunálního odpadu k dosažení stejné účinnosti zachycování rtuti poměry C/Hg o jeden řád nižší (300:1 až 1200:1) než v případě uhlí. Teplota, při které jsou sorbenty aktivovány, hraje rovněž důležitou roli. Podle Pavlish et al. (2003), aktivní uhlí, které bylo aktivováno při vyšší teplotě, má větší účinnost zachycování rtuti než aktivní uhlí aktivované při pokojové teplotě. Adsorpční kapacita sorbentu pro zachytávání rtuti do značné míry závisí na koncentraci přítomných kyselých plynů. Carey et al. (1998) v laboratorní studii zkoumal míru závislosti koncentrace kyselých plynů (HCl, SO_2 , NO_x) na účinnosti zachycování Hg^0 a HgCl_2 pomocí aktivního uhlí FGD (obr. 3b, 3c, 3d). Z grafů je patrné, že účinnost zachycování rtuti se zvyšuje s růstem koncentrace HCl a s poklesem koncentrace SO_2 a NO_x . Dále je patrné, že tento růst (pokles) je výrazně zřetelnější pro Hg^0 .



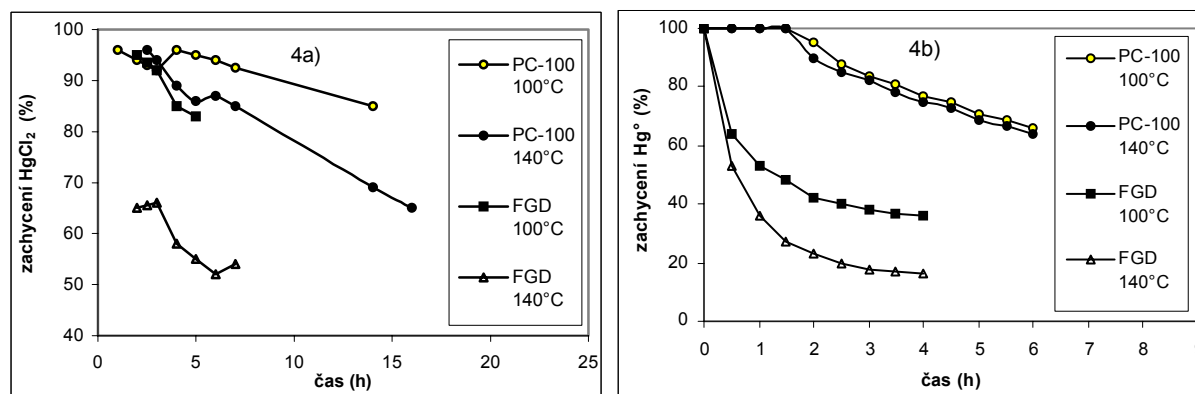
Obr. 3: Vliv teploty a množství vnášeného aktivního uhlí FGD (obr. 3a, Flora et al., 2003), vliv koncentrace HCl (obr. 3b), SO_2 (obr. 3c) a NO_x (obr. 3d) na sorpční kapacitu aktivního uhlí FGD (obr. 3b-3d - převzato z Carey et al., 1998).

Fig. 3: Effect of temperature and amount of activated carbon FGD injected (Fig. 3a, Flora et al., 2003), the effect of concentration of HCl (Fig. 3b), SO_2 (Fig. 3c) and NO_x (Fig. 3d) on adsorption capacity of activated carbon FGD (Fig. 3d – adopted from Carey et al., 1998).

Krishnan et al. (1997) zkoumali laboratorní zachycování Hg pomocí vzorků komerčních aktivních uhlí připravených z hnědého uhlí (vzorek PC-100) a z černého uhlí (vzorek FGD) v prostředí simulovaných spalín z komunálního odpadu (obr. 4) a uhlí při 100 a 140 °C (obr. 5). Ve spalínách z komunálního odpadu (obr. 4a) při teplotě 100 °C, obě aktivní uhlí vykazovala na počátku testu velmi vysoké hodnoty zachycování HgCl_2 (nad 80 %). Postupně, s narůstajícím časem zadržuje sorbentu se zachycování lineárně snižovalo a na konci testu (po 15-ti hodinách) se na PC-100 a FGD zachycovalo kolem 85 %, resp. 65 % HgCl_2 . Při teplotě 140 °C vykazoval PC-100 mnohem vyšší sorpční kapacitu než FGD. Obě aktivní uhlí vykazovaly velmi odlišné zachycování Hg^0 ve spalínách z komunálního odpadu (obr. 4b). Při obou teplotách bylo na PC-100 v prvních dvou hodinách

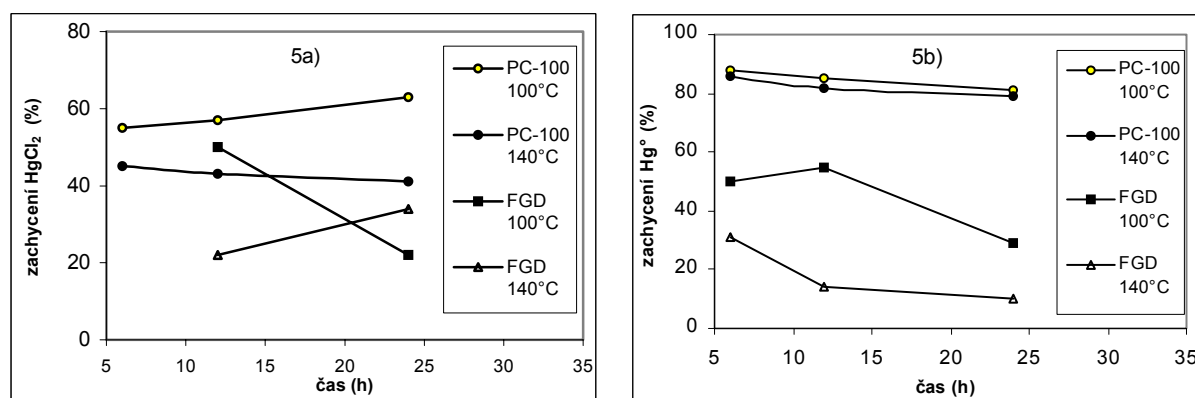
zachyceno téměř 100 % Hg^0 . Pak se podíl zachyceného Hg^0 začal snižovat, takže po 6-ti hodinách byla tato hodnota asi 70 % Hg^0 . Účinnost FGD při zachycování Hg^0 prudce klesala až na 40 % (100 °C) a 20 % (1400 °C) již po čtyřech hodinách testu.

Při zachycování HgCl_2 i Hg^0 v simulovaných spalínách z uhlí (obr. 5a, 5b) byla účinnost PC-100 v průběhu obou testů vyšší než při použití sorbentu FGD, přičemž při zachycování HgCl_2 je sorbent PC-100 je citlivější na teplotu než při zachycování Hg^0 . Z uvedených výsledků je zřejmé, že sorbent PC-100 připravený z hnědého uhlí má vyšší sorpční účinnost než sorbent FGD připravený z černého uhlí.



Obr. 4: Účinnost zachycování HgCl_2 (obr. 4a) a Hg^0 (obr. 4b) ve spalínách z komunálního odpadu (Krishnan et al., 1997).

Fig. 4: Capturing efficiency of HgCl_2 (Fig. 4a) and Hg^0 (Fig. 4b) in flue gas from municipal solid waste incineration (Krishnan et al., 1997).



Obr. 5: Účinnost zachycování HgCl_2 (obr. 5a) a Hg^0 (obr. 5b) ve spalínách z uhlí (Krishnan et al., 1997).

Fig. 5: Removal efficiency of HgCl_2 (Fig. 5a) and Hg^0 (Fig. 5b) in flue gas at the coal combustion (Krishnan et al., 1997).

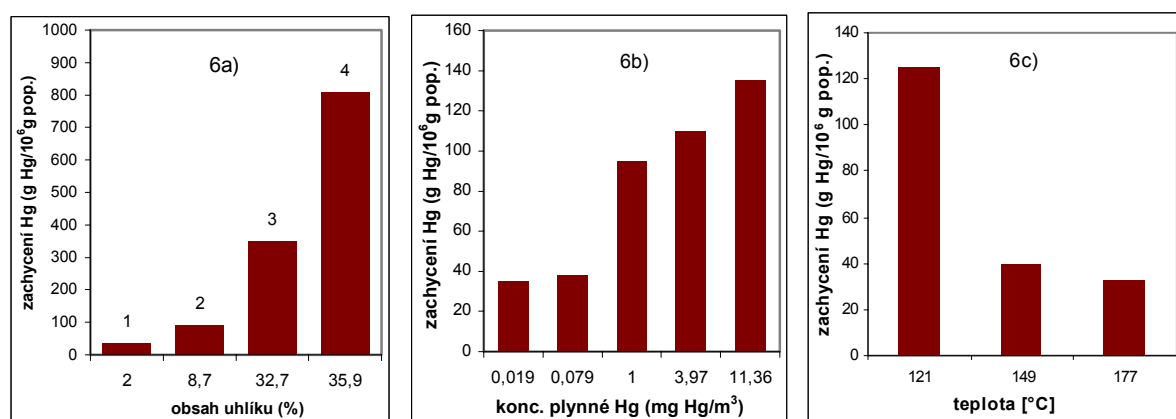
Provozní studie Bustarda et al. (2004) srovnává výsledky účinnosti zachycování rtuti ze spalín ve dvou uhelných elektrárnách. V první z nich je sorbent vnášen před horkým EO následovaný TF, v druhé pak je sorbent vnášen před chlazeným EO (bez TF). Pro elektrárnu vybavenou horkým EO a TF (výkon 200 MW) rostla účinnost s množstvím vnášeného sorbentu FGD prakticky lineárně až do 90 % (vnášeno až 200 kg sorbentu/hod), při vyšších obsazích sorbentu pak zůstávala prakticky konstantní. Pro elektrárnu vybavenou chlazeným EO (výkon 600 MW) rostla účinnost zachycování rtuti pro sorbent FGD až na 65 % při množství sorbentu 630 kg/hod, při 63 kg sorbentu/hod pak účinnost dosahovala 50 %. Náklady spojené s použitím sorbentu dosahovaly při vnášení 630 kg sorbentu/hod kolem 5 milionů dolarů/rok (při účinnosti 65 %), při 63 kg/hod pak 600 000 dolarů (při účinnosti 50 %). Výsledek je podobný tomu, který uvádí studie Krishnana et al. (1997), kteří předpokládali pro 500 MW uhelnou elektrárnu při poměru C/Hg 3000:1 materiálové náklady na sorbent ve výši 500 000 dolarů za rok.

Laboratorní studie prokázaly, že adsorpční schopnost aktivních uhlí se zvýšila po jejich nasycení sírou (sycení elementární sírou) jódem (sycení elementárním jódem a/nebo KI) nebo chlórem (sycení HCl nebo ZnCl_2) (Granite et al., 2000; Hsi et al., 2001; Lee et al., 2003; Li et al., 2003; Vidic and McLaughlin, 1996; Zeng et al., 2004). Zeng et al. (2004) sledoval účinnost zachycování Hg^0 na neupraveném aktivním uhlí z černého uhlí a aktivním uhlím nasyceným 1 % a 5 % ZnCl_2 v závislosti na teplotě a testovacím čase. Sorpční kapacita neupraveného aktivního uhlí v teplotním rozmezí od 50 do 200 °C postupně klesala s rostoucí teplotou, což podporuje předpoklad o fyzikální sorpci. Autoři zjistili, že po nasycení aktivního uhlí ZnCl_2 se výrazně zvyšuje celkové množství adsorbované rtuti, i když došlo současně ke snížení specifického povrchu a objemu pórů vzorku aktivního uhlí. Protože došlo ke zvýšení sorpční schopnosti za současného snížení specifického povrchu předpokládá chemická sorpce Hg^0 .

Sorbenty na bázi úletového popílku

Vzhledem k finančním nákladům a rostoucímu omezování skládkování úletového popílku s vysokým obsahem uhlíku, vznikla počátkem 90. let myšlenka spočívající v jeho účinném využívání jakožto sorbentu pro zachycování rtuti. Byly proto prováděny zkušební testy opětovného vnášení úletového popílku před odlučovací zařízení. Účinnost zachycování rtuti touto metodou se v teplotním rozmezí od 135-160 °C pohybuje od 13 do 80 %. Míra zachycování rtuti pomocí úletového popílku obecně roste s rostoucím obsahem nedopalu v úletovém popílku, povrchovou plochou, koncentrací rtuti ve spalínách a s poklesem teploty spalín. Největší podíl rtuti je sorbován na nejmenších částicích úletového popílku, které obsahují největší podíl nedopalu (Dunham et al., 2003; Hall et al., 1995; Hassett and Eylands, 1999; Hower et al., 1999; Sakulpitakphon et al., 2000; Senior et al., 2004; Serre and Silcox, 2000; Zhang et al., 2003).

Granite et al. (2000) provedli měření sorpční kapacity rtuti při teplotě 140 – 180 °C pro různé druhy úletového popílku s rozdílným obsahem nedopalu. Měřením zjistili sorpční kapacity 1,7 mg/g a 2,2 mg Hg/g sorbentu pro popílky s vysokým obsahem nedopalu a 0,02 až 0,10 mg Hg/g pro úletový popílek s nízkým obsahem nedopalu. Hall et al. (1995) zjistili, že vzorky úletových popílků vykazují podobné nebo o něco vyšší kapacity pro sorpci Hg než aktivní uhlí. Naopak, Serre and Silcox (2000) při porovnávání úletových popílků s aktivním uhlím HGR (Calgon) zjistili, že HGR vykazuje 2 až 4krát vyšší účinnost zachycování Hg^0 oproti vzorkům úletového popílku. Tito autoři (Serre and Silcox, 2000) také sledovali vliv některých klíčových parametrů (obsah uhlíku v nedopalu, teplota, specifický povrch, koncentrace plynné rtuti a přítomnost SO_2) na adsorpci elementární rtuti Hg^0 na různých typech úletového popílku. Z jejich studie je patrné, že adsorpce Hg^0 roste s rostoucím obsahem uhlíku v úletovém popílku (z různých uhlí, obr. 6a), specifickým povrchem a s obsahem rtuti (obr. 6b). Naopak pokles zachycování Hg^0 byl zaznamenán s růstem teploty (obr. 6c) a při zvýšené koncentraci SO_2 .



Obr. 6: Vliv obsahu uhlíku (obr. 6a), koncentrace plynné rtuti ve spalínách (obr. 6b) a teploty spalín (obr. 6c) na zachycování rtuti na vzorcích úletového popílku (Serre and Silcox, 2000).

1 – úletový popílek Nixon, 2 – úletový popílek Cherokee, 3 – úletový popílek Clark, 4 – úletový popílek Huntington

Fig. 6: Effect of carbon content (Fig. 6a), concentration of gaseous mercury in flu gas (Fig. 6b) and flue gas temperature (Fig. 6c) on mercury removal on fly ash samples (Serre and Silcox, 2000).

1 – Nixon fly ash, 2 – Cherokee fly ash, 3 – Clark fly ash, 4 – Huntington fly ash

Sorbenty na bázi vzácných kovů

Sorbenty vzácných kovů zachycují rtuť převážně pomocí amalgamace. Vzorky pórovitého stříbra nebo zlata byly úspěšně testovány v laboratorních podmínkách, jejich širšímu využití v provozních jednotkách však brání vysoké finanční náklady nutné k pořízení těchto sorbentů (Alptekin et al., 2003; Granite et al., 2000).

Sorbenty na bázi kovových oxidů

Sorbenty na bázi kovových oxidů jsou zkoumány jako sorbenty pro zachycování rtuti ze spalin jen na laboratorní úrovni. Důvodem je skutečnost, že se zatím nepodařilo najít vhodný sorbent kovového oxidu, který by svou účinností odstraňování rtuti ze spalin, dostupností a finančními náklady konkuroval aktivním uhlí nebo sorbentům na bázi vápníku.

Mezi nejpoužívanější sorbenty kovových oxidů patří např. V_2O_5 , V_2O_5 vylepšený K_2O , MoO_3 , MnO_2 , Al_2O_3 nebo Cr_2O_3 a směsi těchto sorbentů. Granite et al. (2000) ve své laboratorní studii studovali adsorpční kapacity širokého spektra sorbentů na bázi kovových oxidů. Sorbenty $K_2O-V_2O_5$, Fe_2O_3 , $MoO_3-MgSiO_3$, Al_2O_3 vykazovaly velmi nízké ($< 0,5$ mg/g) adsorpční kapacity pro rtuť, naopak adsorpční kapacity sorbentů MnO_2/Al_2O_3 (2,4 mg/g při 140°C, 2,2 mg/g při 180°C) nebo Cr_2O_3/Al_2O_3 (3,1 mg/g při 140°C, 3,3 mg/g při 180°C) dosahovaly mnohem vyšších hodnot i při vyšších teplotách, což ukazuje na převládající chemickou sorpci rtuti na povrchu sorbentů.

Sorbenty na bázi kovových sulfidů

Sorbenty na bázi kovových sulfidů jsou, až na výjimky, rovněž pouze předmětem laboratorních studií. Mechanismus zachycování rtuti těmito sorbenty je založen na chemické reakci rtuti na povrchu sorbentu za vzniku HgS . Tyto sorbenty vykazují vyšší kapacitu při nižších teplotách, což naznačuje, že rtuť je adsorbována i pomocí fyzikálního mechanismu. V laboratorních studiích byly zkoumány sorbenty MoS_2 , FeS nebo FeS_2 . Granite et al. (2000) zjistili vysokou účinnost zachycování rtuti pomocí MoS_2 v celém rozsahu zkoumaných teplot. Při teplotě 140 °C zadržoval MoS_2 prakticky veškerou rtuť, která vstupovala do lóže.

Vstřikování sulfidu sodného Na_2S ve spalovnách komunálního odpadu v Kanadě a Evropě je široce používanou formou zachycování rtuti. Na_2S reaguje s rtutí ve spalinách za vzniku HgS , který je zachycován v odlučovacích zařízeních částic. Touto metodou dochází k zachycení 73 až 99 % rtuti (Change and Offen, 1995).

Závěr

Tento článek podává přehled o účinném zachycování emisí rtuti pomocí sorbentů ze spalin při spalování a ko-spalování uhlí s odpadními materiály. Výsledky vztahující se k zachycování rtuti ze spalin (z uhlí nebo z komunálního odpadu), naměřené různými autory, jsou poměrně rozdílné. Je tomu tak proto, že účinnost sorbentů závisí na poměru sorbentu/množství Hg ve spalinách (a), typu sorbentu (b), měrném povrchu a sorbentu (c), teplotě sorpce (d), množství a formě Hg ve spalinách (e) nebo přítomnosti kyselých složek ve spalinách (f). Z porovnávaných sorbentů se pro zachycování rtuti z kouřových plynů po spalování uhlí nejlépe osvědčily sorbenty na bázi aktivního uhlí nebo uhlíkem obohacené úletové popílký (nedopaly), které dokáží účinně zadržovat elementární Hg^0 a oxidovanou Hg^{2+} formu rtuti. Pro účely zadržování rtuti ze spalin z komunálního odpadu se ukázaly nejvhodnější sorbenty na bázi vápníku, protože účinně zadržují Hg^{2+} , která je v těchto spalinách dominantní formou rtuti.

Literatura

- [1] Alptekin, G., Monroe, J., Amalfitano, R., Copeland, R.: Sorbents for mercury removal from coal-derived synthesis gas. *Proceedings of the 20th Annual International Pittsburgh Coal Conference*, 2003.
- [2] Bustard, J., Durham, M., Starns, T., Lindsey, C., Martin, C., Shlager, R., Baldrey, K.: Full-scale evaluation of sorbent injection for mercury control on coal-fired power plants. *Fuel Processing Technology*, 85, (6-7), 2004, s. 549-562.
- [3] Carey, T. R., Richardson, C. F., Chang, R., Meserole, F. B., Chen, S.: Assessing sorbent injection mercury control effectiveness in flue gas streams. *Environmental Progress*, 19, (3), 2000, s. 167-174.
- [4] Carpi, A.: Mercury from combustion sources : A review of the chemical species emitted and their transport in the atmosphere. *Water, Air, and Soil Pollution*, 98, (3-4), 1997, s. 241-254.

- [5] Change, R., Offen, G. R.: Mercury emission control technologies : An EPRI synopsis. *Power Engineering*, 90, (11), 1995, s. 51-57.
- [6] Dunham, G. E., Miller, S. J., Chang, R., Bergman, P.: Mercury capture by an activated carbon in a fixed-bed bench-scale system. *Environmental Progress*, 17, (3), 1998, s. 203-208.
- [7] Dunham, G. E., DeWall, R. A., Senior, C. L.: Fixed-bed studies of the interactions between mercury and coal combustion fly ash. *Fuel Processing Technology*, 82, (2-3), 2003, s. 197-213.
- [8] Flora, J. R. V., Hargis, R. A., O'Dowd, W. J., Pennline, H. W., Vidic, R. D.: Modeling sorbent injection for mercury control in bauxite filters : II – Pilot scale studies and model evaluation. *Journal of the Air & Waste Management Association*, 53, (4), 2003, s. 489-496.
- [9] Galbreath, K. C., Zygarlicke, C. J.: Mercury speciation in coal combustion and gasification flue gases. *Environmental Science and Technology*, 30, (8), 1996, s. 2421-2426.
- [10] Gleiser, R., Felsvang, K.: Mercury emission reduction using activated carbon with spray dryer flue gas desulfurization. *Proceedings of 56th American Power Conference*, 1994, s. 452-457.
- [11] Granite, E. J., Pennline, H. W., Hargis, R. A.: Novel sorbents for mercury removal from flue gas. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 39, (4), 2000, s. 1020-1029.
- [12] Granite, E. J.: Obstacles in the Development of Mercury Continuous Emissions Monitors. *Proceedings of the 20th Annual International Pittsburgh Coal Conference*, Pittsburgh, 2003, [CD:126-30-1].
- [13] Ghorishi, S. B., Gullett, B. K.: Sorption of mercury species by activated carbons and calcium-based sorbents : effect of temperature, mercury concentration and acid gases. *Waste Management & Research*, 16, (6), 1998, s. 582-593.
- [14] Ghorishi, S. B., Sedman, C. B.: Low concentration mercury sorption mechanisms and control by calcium-based sorbents : Application coal-fired processes. *Journal of the Air and Waste Management Association*, 48, (12), 1998, s. 1191-1198.
- [15] Hall, B., Schager, P., Weesmaa, J.: The homogeneous gas phase reaction of mercury with oxygen, and the corresponding heterogeneous reactions in the presence of activated carbon and fly ash. *Chemosphere*, 30, (4), 1995, s. 611-627.
- [16] Hassett, D. J., Eylands, K. E.: Mercury capture on coal combustion fly ash. *Fuel*, 78, (2), 1999, s. 243-248.
- [17] Hejna, J.: Emisní limity ve Velké Británii a České republice. *Ochrana ovzduší*, 1999, s. 1-16.
- [18] Hower, J. C., Trimble, A. S., Eble, C. F., Palmer, C. A., Kolker, A.: Characterization of fly ash from low-sulfur and high-sulfur coal sources : Partitioning of carbon and trace elements with particle size. *Energy Sources*, 21, (6), 1999, s. 511-525.
- [19] Hsi, H-C., Rood, M. J., Rostam-Abadi, M., Chen, S., Chang, R.: Effects of sulfur impregnation temperature on the properties and mercury adsorption capacities of activated carbon fibers (ASFs). *Environmental Science & Technology*, 35, (13), 2001, s. 2785-2791.
- [20] Iverfeldt, A.: Mercury in forest canopy throughfall water and its relation to atmospheric deposition. *Water, Air and Solid Pollution*, 56, (4), 1991, s. 553-564.
- [21] King, W. P., Granite, E. J., Pennline, H. W.: Novel sorbents for mercury capture from fuel gas. *Proceedings of the 20th Annual International Pittsburgh Coal Conference*, Pittsburgh, 2003, [CD:123-38-1].
- [22] Klika, Z., Weiss, Z., Roubíček, V.: Calculation of Element Distribution between Inorganic and Organic Parts of Coal. *Fuel*, 76, (14/15), 1997, s. 1537-1544.
- [23] Klika, Z., Kolomazník, I.: New concept of the trace element affinity in coal. *Fuel*, 79, (6), 2000, s. 759-670.
- [24] Klika, Z., Bartoňová, L., Spears, D.A.: Effect of boiler output on trace element partitioning during coal combustion in two fluidised-bed power stations. *Fuel*, 80, (7), 2001, s. 907-918.
- [25] Krishnan, S. V., Gullett, B. K., Josewitz, W.: Mercury control in municipal waste combustors and coal-fired utilities. *Environmental Progress*, 16, (1), 1997, s. 47-53.

- [26] Lancia, A., Musmarra, D., Volpicelli, G.: Adsorption of mercuric vapours from incinerator flu gases on calcium hydroxide particles. *Combustion Science and Technology*, 93, (1-6), 1993, s. 277-289.
- [27] Lee, S-H., Park, Y-O.: Gas-phase mercury removal by carbon-based sorbents. *Fuel Processing Technology*, 84, (1-3), 2003, s. 197-206.
- [28] Li, Y. H., Lee, C. W., Gullett, B. K.: Importance of activated carbon's oxygen surface functional groups on elemental mercury adsorption. *Fuel*, 82, (4), 2003, s. 451-457.
- [29] Liu, W., Vidic, R. D., Fahlenkamp, H.: Activated carbon based technology for the control of mercury emission from coal-fired power plants. *Joint Power Generation Conference*, 1, 1999, s. 411-418.
- [30] Lissianski, V. V., Ho, L., Maly, P., Seeker, W. R., Zamansky, V. M., England, G. C.: Effect of coal rank on mercury removal by fly ash. *Proceedings of the 20th Annual International Pittsburgh Coal Conference*, 2003.
- [31] Meij, R.: The fate of mercury in coal-fired power plants and the influence of wet flue-gas desulphurization. *Water, Air and Soil Pollution*, 56, (1), 1991, s. 21-33.
- [32] Meij, R.: Distribution of trace species in power plant streams : a European perspective. *Proceedings of 56th American Power Conference*, 1994, s. 458-463.
- [33] Moller, J. T., Christiansen, O. B.: Dry scrubbing of municipal solid waste incinerator flue gas by spray dryer absorption. *Proceedings of the 77th APCA Annual Meeting*, 1984.
- [34] Moller, J. T., Christiansen, O. B.: Flue gas cleaning by spray dryer adsorber for incinerator plants. *Proceedings of the 2nd Annual Hazardous Materials Management Conference*, 1984, s. 228-238.
- [35] Munthe, J.: The aqueous oxidation of elemental mercury by ozone. *Atmospherical Enviromental*, 26A, (8), 1992, s. 1461-1468.
- [36] Munthe, J., McElroy, W. J.: Some aqueous reactions of potential importance in the atmospheric chemistry of mercury. *Atmospherical Enviromental*, 26A, (4), 1992, s. 553-557.
- [37] Otani, Y., Kanaoka, C., Usui, C., Matsui, S., Emi, H.: Adsorption of mercury vapor on particles. *Enviromental Science & Technology*, 20, (7), 1986, s. 735-738.
- [38] Pavlish, J. H., Sondreal, E. A., Mann, M. D., Olson, E. S., Galbreath, K. C., Laudal, D. L., Benson S. A.: Status review of mercury control options for coal-fired power plants. *Fuel Processing Technology*, 82, (2-3), 2003, s. 89-165.
- [39] Pavlish, J. H., Holmes, M. J., Crocker, C. R., Calbreath, K. C.: Application of sorbents for mercury control for utilities burning lignite coal. *Fuel Processing Technology*, 85, (6-7), 2004, s. 563-576.
- [40] Sakulpitakphon, T., Hower, J. C., Trimble, A. S., Schram, W. H., Thomas, G. A.: Mercury capture by fly ash : Study of the combustion of a high-mercury coal at a utility boiler. *Energy & Fuels*, 14, (3), 2000, s. 727-733.
- [41] Scala, F.: Simulation of mercury capture by activated carbon injection in incinerator flue gas. 1. In-duct removal. *Enviromental Sceince & Technology*, 35, (21), 2001, s. 4367-4372.
- [42] Scala, F.: Simulation of mercury capture by activated carbon injection in incinerator flue gas. 2. Fabric filter removal. *Enviromental Sceince & Technology*, 35, (21), 2001, s. 4373-4378.
- [43] Senior, C., Bustard, C. J., Durham, M., Baldrey, K., Michaud, D. Characterization of fly ash from full-scale demonstration of sorbent injection for mercury control on coal-fired power plants. *Fuel Processing Technology*, 85, (6-7), 2004, s. 601-612.
- [44] Serre, S. D., Silcox, G. D.: Adsorption of elemental mercury on the residual carbon in coal fly ash. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 39, (6), 2000, s. 1723-1730.
- [45] Sjostrom, S., Ebner, T., Ley, T., Slye, R.: Assessing sorbents for mercury control in coal-combustion flue gas. *Journal of the Air and Waste Management Association*, 52, (8), 2002, s. 902-911.
- [46] Svoboda, K., Čermák, J., Hartman, M.: Emise těžkých kovů v ČR a možnosti snižování emisí – emise TK z dopravy, metalurgie, sklářství, cementáren aj. zdrojů. *Ochrana ovzduší*, (4), 1998, s. 5-13.

- [47] Svoboda, K., Čermák, J., Hartman, M.: Emise těžkých kovů v ČR a možnosti snižování emisí – emise TK ze spalování uhlí a odpadů. *Ochrana ovzduší*, (5), 1998, s. 10-17.
- [48] Vidic, R. D., McLaughlin, J. B.: Uptake of elemental mercury vapors by activated carbons. *Journal of the Air & Waste management Association*, 46, (3), 1996, s. 241-250.
- [49] Xu, M., Yan, R., Zheng, C., Qiao, Y., Han, J., Sheng, C.: Status of trace element emission in a coal combustion process : a review. *Fuel Processing Technology*, 85, (2-3), 2003, s. 215-237.
- [50] Zeng, H., Jin, F., Guo, J. (2004): Removal of elemental mercury from coal combustion flue gas by chloride-impregnated activated carbon. *Fuel*, 83, (1), 2004, s. 143-146.
- [51] Zhang, Y., Maroto-Valer, M. M., Granite, E., Tang, Z., Pennline, H.: Understanding the properties of unburned carbon in fly ash towards its mercury capture capacity. *Proceedings of the 20th Annual International Pittsburgh Coal Conference*, 2003.
- [52] MŽP ČR č.117/1997, Sb.vyhláška č.97/2000 Sb.

Summary

Introduction

Coal combustion is a major source of trace elements emissions into atmosphere. Increasing interest in the environment and stricter regulations in last years support the gradual decrease of heavy metals emissions from the solid fuels combustion. Mercury in the environment constitutes a serious health hazard, which is the reason why the particular attention is paid to its occurrence in the environment. In human body mercury brings about the damage of nervous system, kidneys, air passages, haematogenesis deterioration and other diseases (Svoboda et al., 1998). Worldwide mercury emissions from anthropogenic sources are currently estimated to be about 3000 tonnes per year. About 30% of these emissions originate from the coal combustion.

At combustion of coal, hazardous and municipal solid wastes mercury is easily volatilized and passes in gaseous form into flue gas stream. In large combustion units (equipped with particulate control device) the large part of mercury usually condense on fly ash particles and is then captured in particulate control device. Lower part of mercury is released into atmosphere where mercury itself or its volatile compounds pass into aerosols (Ghorishi and Gullett, 1998; Xu et al., 2003).

In February 2002 Environmental protection Agency (USA) within the framework of The Clear Skies Initiative suggested the establishment of the strict control of mercury emissions from coal-fired power stations based on the control of mercury in emissions from coal-fired power stations from December 2000. Approved emission limits for mercury emissions differ for various regions of the USA and reach maximum values from 0,028 to 0,045 mg Hg per kg of bituminous coal combusted and from 0,018 to 0,030 mg Hg per kg of lignite combusted. Our indirect measurements (Klika et al., 2001) e.g. at fluidised bed in Tisová power station showed that about 75% of Hg originally present in coal passed into emissions, which constituted approximately 0,441 mg Hg/kg lignite. In currently valid regulation of the Ministry of the Environment no. 117/1997 and 97/2000 the emission limit for Hg at the coal combustion is 2 mg of Hg/m³, i.e. about 4 mg of Hg/kg of coal combusted. Czech emission limits for Hg (and other heavy metals) are very similar to those that are currently valid in Great Britain and in Germany (Hejna, 1999). Thus, the facts mentioned above indicate that in the following years the European (Czech) emission limits will be significantly tighten up.

The objective of this contribution was to summarize current knowledge on mercury as an element hazardous for the environment with regards to the coal combustion and municipal solid waste incineration. This work presents above all the major results concerning mercury removal form flue gas in laboratory and full-scale combustion facilities.

Emission sources and geochemical circulation of mercury

There are several basic sources of mercury emissions: (1) from coal combustion, (2) from the combustion of municipal, hazardous waste and sewage sludge, (3) from the combustion of petrols with addition of tetraethyllead, (4) from industrial plants producing rentgen tubes, batteries, catalyzators and electricity equipment, (5) from cement and lime production or (6) from the production of iron, steel and cast iron. According to Svoboda et al. (1998) the vast majority of annual mercury emissions in Czech republic is related to the combustion of coal and wastes (5-10 tonnes). Amount of mercury from the coal combustion emitted into atmosphere depends on coal range and also on type and efficiency of the combustion facility (Vidic and McLaughlin, 1996).

Monitoring results show that mercury is present in coal in very low concentrations, usually from 0,02 to 0,25 ppm, but some lignite samples with high sulphur content can contain even 0,72 ppm Hg (Change and Offen, 1995). There are three basic forms in which mercury is bound in coal – organically bound mercury, pyritic (sulphidic) mercury and mercury bound in clay minerals. Major affinity of mercury to organic and sulphidic phase in coal, high combustion temperature as well as low boiling point of mercury are the main reasons why mercury passes into emissions during the combustion (Klika et al., 1997; Klika and Kolomazník, 2000). Unlike the coal combustion, in municipal solid waste mercury content is several orders of magnitude higher, in sewage sludge mercury content is from 0,2 to 1,8 ppm (Otani et al., 1986). Separation of the waste with high mercury content (batteries, fluorescent tubes, dyes etc.), brings about that the concentration of this element can be reduced down to the value lower than 1 ppb.

Geochemical cycle of mercury transported into atmosphere from the combustion of coal and municipal solid waste (MSW) is given in Fig. 1.

Mercury distribution at solid fuels combustion

During the coal combustion at temperatures of about 700-800 °C the thermal decomposition of mercury compounds occurs, which brings about the creation of gaseous elemental mercury (Hg^0) flowing out of the combustion chamber in flue gas stream. The proportion of mercury that is captured in the form of bottom ash (BA) from its total input amount in coal is usually lower than 2%. At municipal solid waste combustion in bottom ash remains about 4% mercury from its total amount in coal (Galbreath and Zygarlicke, 1996). Cooling of the flue gas at heat exchanger for steam production down to 200-250 °C results in the oxidation of major part of mercury by present halide compounds to HgCl_2 or Hg_2Cl_2 , eventually. Major part of mercury condenses or is captured on the surface of fly ash (FA), the remaining part is emitted into atmosphere. In flue gas mercury occurs in the form of Hg^0 or in the divalent form Hg^{2+} (HgCl_2 , Hg_2Cl_2 or HgO). Mercury (Hg^0 and Hg^{2+}) concentrations in flue gas is from 5 to 20 $\mu\text{g}/\text{Nm}^3$, in case of municipal solid waste combustion the flue gas contains from 200 to 1000 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (Carey et al., 2000).

At the present time nearly all coal power stations and municipal solid waste combustors are equipped by wet or dry method of flue gas desulphurisation.

Efficiency of mercury capture for various technologies used is given in Table 1. The values fall within a broad interval, which is a reason of the influence of different mercury species (modes of occurrence), concentrations of acid gases (Cl_2 , SO_2) or the adsorber construction. The disadvantage of wet method of the flue gas desulphurisation is the fact that only HgCl_2 form is captured and Hg^0 form passes through the adsorber. This is the reason why its combination with fabric filter is so efficient, because on fly ash particles captured in fabric filter also some Hg^0 is captured.

Mercury capture by adsorbents

The methods for mercury capture presume an injection of activated carbon into flue gas closely ahead of fabric filter, where flue gas temperature is lower than 180 °C. Mercury removal from flue gas using an adsorption on adsorbents is based on the principle of physical and chemical adsorption. In case of most adsorbents the combined mechanism takes place and it depends on temperature, concentrations and modes of occurrence of mercury, adsorbent type, specific surface area and internal pore size of adsorbent and other parameters (Alptekin et al., 2003; Granite et al., 2000). At temperature higher than 150 °C the chemisorption is the dominant process, whereas at lower temperature the combined mechanism of adsorption prevails.

Adsorbents based on calcium

These adsorbents are used especially for the mercury capture at municipal solid waste combustion units. The adsorbents are efficient especially for HgCl_2 capture from flue gas at minimum concentrations of SO_2 and at lower temperatures, because physical adsorption is the main mechanism of HgCl_2 capture (Granite et al., 2000; Ghorishi and Gullett, 1998; Lancia et al., 1993). On the other hand, the efficiency of Hg^0 removal is for most calcium-based adsorbents very low (0-10 rel.%). The most frequently used calcium-based adsorbents are CaCO_3 , Ca(OH)_2 , Advacat's mixture (fly ash + Ca(OH)_2) or modified Advacat's mixture (fly ash + Ca(OH)_2 + surfactant). Some results obtained by using of these adsorbents and its comparison with other adsorbent types are presented in Figure 2.

Adsorbents based on activated carbon

Activated carbons are at the present time the most frequently used adsorbents for the Hg^0 and HgCl_2 removal from flue gas at the coal combustion and municipal solid waste incineration. In general, the activated carbons originated from lignites are characterised by higher specific surface area and higher chlorine content than activated carbon originated from bituminous coal. This is the reason why activated carbons prepared from lignites are better adsorbents for Hg^0 and HgCl_2 removal than these prepared from bituminous coal (Ghorishi and Gullett, 1998; Lissianski et al., 2003). Further enhancement of the removal efficiency is performed by steam or by saturation of activated carbon by S, Cl or I. Currently there are a lot commercially produced activated carbons, such as WPL, BPL (Calgon), Kuraway-GW, DY (Dongyang), FGD (Norit), PC-100 (Norit) etc., moreover, activated carbons CB-II (Sutcliffe) or HGR (Calgon) are also saturated by sulphur.

For majority of these adsorbents the laboratory and full-scale tests were performed to study the removal of elemental and oxidised mercury in dependence on temperature, time, amount of adsorbent injected, specific surface area and granulometry of adsorbent, type of particulate control device or concentrations of acid gases (HCl , SO_2 , NO_x) in flue gas. The efficiency of Hg removal increases with increasing amount of the adsorbent injected (expressed as mass ratio of C/Hg), which is given in Fig. 3a. At pilot tests the mass ratio of C/Hg is usually from 5000:1 to 10000:1 since for higher ratio value of C/Hg the adsorbent costs are considerably higher (Pavlisha et al., 2003). As the mercury concentration in flue gas from municipal solid waste combustion is several orders of magnitude higher (200-1000 $\mu\text{g}/\text{m}^3$) than those for the coal combustion (5 až 20 $\mu\text{g}/\text{m}^3$), in case of municipal waste incineration for the same efficiency the ratios of C/Hg being one order of magnitude lower (i.e. from 300:1 to 1200:1) are enough. The concentration of acid gases in flue gas influence the efficiency of Hg^0 and HgCl_2 capture on activated carbon (Figs. 3b, c and d).

The efficiency of laboratory adsorption of Hg^0 and Hg^{2+} in dependence on retention time of the adsorbent in testing apparatus was studied by Krishnan et al. (1997), who compared the efficiency of the removal of oxidised mercury form (a) and elemental mercury (b) from flue gas at municipal solid waste incineration (Fig. 4) and at coal combustion (Fig. 5). He used both activated carbon prepared from lignite (PC-100) and activated carbon from bituminous coal (FGD). This study verified the hypothesis that activated carbons prepared from lignite showed higher efficiency for Hg^0 and Hg^{2+} removal than those prepared from bituminous coals. The efficiency of these adsorbents can be even enhanced by its saturation with elemental sulphur, iodine and chlorine (Granite et al., 2000; Hsi et al., 2001; Lee et al., 2003; Vidic and McLaughlin, 1996; Zeng et al., 2004).

Adsorbents based on fly ash

Regarding the financial costs and increasing restriction of landfilling of fly ash with high carbon content, in last decades the idea of efficient utilization of unburned carbon as an adsorbent for the capture of mercury came into being. Test trials of the repeated injection of fly ash prior to particulate control device showed that this material was suitable for mercury capturing by fly ash. Amount of mercury captured by fly ash generally increases with increasing unburned carbon content in fly ash, specific surface area, content of mercury in flue gas and with decreasing flue gas temperature. The major part of mercury is adsorbed on the finest fly ash particles, which contain the largest proportion of unburned carbon (Dunham et al., 2003; Hall et al., 1995; Hassett and Eylands, 1999; Hower et al., 1999; Sakulpitakphon et al., 2000; Serre and Silcox, 2000; Zhang et al., 2003). The effect of some key parameters (carbon content in unburned carbon, temperature, specific surface area, gaseous mercury concentration and presence of SO_2) on the adsorption of elemental mercury Hg^0 on various types of fly ash was the subject of the study of Serre and Silcox (2000) and is given in Fig. 6. This study suggests that the adsorption of Hg^0 increases with increasing unburned carbon content in fly ash (from different coals, Fig. 6a), specific surface area and with mercury content (Fig. 6b). On the other hand, the decrease of Hg capture was obtained with increasing temperature (Fig. 6c) and with higher SO_2 concentration.

Adsorbents based on metal oxides

Adsorbents based on metal oxides are currently being tested only in laboratory-scale since it has not been found an adsorbent based on metal oxides that would be able to compete with activated carbon or calcium-based adsorbents for the removal of mercury from flue gas. The most frequently used adsorbents based on metal oxides are V_2O_5 , V_2O_5 improved K_2O , MoO_3 , MnO_2 , Al_2O_3 or Cr_2O_3 and their blends.

Adsorbents based on metal sulphides

The dominant mechanism of mercury removal by adsorbents based on metal oxides is chemisorption, which is based on the chemical reaction of mercury on the adsorbent surface creating HgS . In laboratory tests the

adsorbents like MoS_2 , FeS or FeS_2 were studied. On the other hand, the injection of Na_2S in municipal solid waste combustors is a wide - spread form of Hg capture in Canada and also in some European countries.

Conclusion

This contribution constitutes an overview on efficient capture of mercury emissions from flue gas at coal combustion and municipal solid waste incineration. The results regarding the mercury removal from flue gas (at coal combustion and municipal solid waste incineration) obtained by various authors quite varies one another. This could be explained through the fact that the adsorbent efficiency depends on the ratio of adsorbent/mercury amount in flue gas (a), type of the adsorbent (b), specific surface area of the adsorbent (c), adsorption temperature (d), amount and modes of occurrence of Hg in flue gas (e) or the presence of acid compounds in flue gas (f). From the adsorbents studied for the mercury removal from flue gas at coal combustion the highest efficiency was obtained for adsorbents based on activated carbon or carbon enriched fly ashes (unburned carbons) that can efficiently capture elemental mercury Hg^0 and divalent mercury Hg^{2+} . As for mercury removal from flue gas at municipal solid waste incineration the highest efficiency was obtained for calcium based adsorbents, because these can efficiently capture Hg^{2+} that is the dominant form of mercury there.

Recenzenti: Prof. Ing. Petr Martinec, CSc., Ústav geoniky AV ČR, Ostrava,
Ing. Barbora Doušová, CSc., VŠCHT, Praha.